

Pat'd 7/70 14 JAN 2005

PCT/JP 03/09176

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.08.03

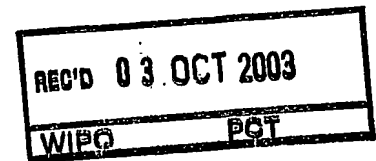
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 1 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 3 4 8 6 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 3 4 8 6 1]

出 願 人 三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社
Applicant(s):

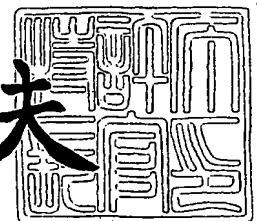


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 6 9 6 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 P140441000

【提出日】 平成14年 8月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 5/28

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイ
ヨン株式会社商品開発研究所内

【氏名】 後藤 和也

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010054

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 FRP成形用中間材料及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱硬化性樹脂組成物及び補強繊維とからなるプリプレグの少なくとも片面に、熱硬化性樹脂組成物を実質的に含浸していない基材が貼り合わされ、前記プリプレグの厚み (A) と、基材の厚み (B) との比 $(B)/(A)$ が 0.1 以上 2.5 以下である FRP 成形用中間材料。

【請求項 2】 プリプレグがラッカー方式により製造されたものである請求項 1 記載の FRP 成形用中間材料。

【請求項 3】 基材が繊維状熱可塑性樹脂組成物によって構成されている請求項 1 又は 2 記載の FRP 成形用中間材料。

【請求項 4】 基材が熱可塑性樹脂組成物の不織布である請求項 1～3 いずれか一項記載の FRP 成形用中間材料。

【請求項 5】 基材が補強繊維からなる請求項 1～3 いずれか一項記載の FRP 成形用中間材料。

【請求項 6】 基材を構成する補強繊維が前記プリプレグを構成する補強繊維と同じ補強繊維である請求項 5 記載の FRP 成形用中間材料。

【請求項 7】 基材を構成する補強繊維が、プリプレグを構成する補強繊維と異なる角度をなしている請求項 6 記載の FRP 成形用中間材料。

【請求項 8】 基材を構成する補強繊維がプリプレグを構成する補強繊維と異なる補強繊維である請求項 5 記載の FRP 成形用中間材料。

【請求項 9】 熱硬化性樹脂組成物がエポキシ樹脂又はフェノール樹脂である請求項 1～8 いずれか一項記載の FRP 成形用中間材料。

【請求項 10】 プリプレグを構成する補強繊維が炭素繊維及び／又はガラス繊維からなる請求項 1～9 いずれか一項記載の FRP 成形用中間材料。

【請求項 11】 ラッカー方式によりプリプレグを調製し、次に、該プリプレグの少なくとも片面に、実質的に樹脂を含浸していない基材を貼り合わせる FRP 成形用中間材料の製造方法。

【請求項 12】 プリプレグの厚み (A) と、基材の厚み (B) の比 $(B)/(A)$

(A) が 0.1 以上 2.5 以下である請求項 11 記載の FRP 成形用中間材料の製造方法。

【請求項 13】 ラッカー方式において、溶剤としてアセトンを用いることを特徴とする請求項 11 又は 12 記載の FRP 成形用中間材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、FRP（繊維強化複合材料）を成形するための中間材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

FRP は、軽量かつ高強度・高剛性の特徴を生かし、スポーツ・レジャー用途から自動車や航空機等の産業用途まで、幅広く用いられている。特に近年では、補強繊維として炭素繊維を用いた、より軽量でかつより高強度・高剛性の FRP（CFRP）が産業用途に用いられることが多くなってきた。

【0003】

産業用途の中でも列車や航空機の機体などの構造部材に用いられる CFRP は、プリプレグを中間材料として用い、オートクレーブ成形で製造されることが一般的である。これはオートクレーブを用いて高圧下で成形することにより、成形品中のボイドを低減し、成形品の強度を期待された通りに発現させ、又、表面のピンホールの発生を抑え、外観のきれいな成形品を得ることを目的としている。

【0004】

しかしながら、オートクレーブの設備は非常に高価なため、新規に導入することは困難であるばかりでなく、一旦導入するとそのオートクレーブの大きさにより成形品の大きさが制限され、それより大きな成形品の一体成形は事実上不可能である。

【0005】

このような問題に対し、オートクレーブを用いずに低コスト成形で成形する方法の開発が盛んに行われており、その代表的なものとしては、真空及び大気圧の

みの低圧下で成形する、オープン成形（又は真空バグ成形などとも呼ばれる。）がある。オープン成形は真空又は大気圧以外に圧力を加えないので、オートクレーブのようなしっかりした耐圧力容器でなくても良く、温度さえ上げることができる炉（オープン）があれば成形でき、断熱ボードと熱風ヒーターといった簡便な設備でも成形可能である。ただし圧力を加えないので、成形品中にボイドが残りやすく、成形品はオートクレーブでの成形品に比べて強度が低くなる、あるいは表面にピンホールが発生するという問題があった。

【0006】

このような問題に対しても近年解決策が講じられつつある。例えばWO 00/27632には樹脂層と補強繊維層からなる材料に関する技術について開示されており、オープン成形でもボイドの生成が少なく、表面もピンホールが無い非常にきれいな成形品が得られることが記載されている。

ところで、プリプレグの製造方法には、マトリックス樹脂に溶剤を含ませず、加熱して粘度を下げることにより補強繊維に含浸させるホットメルト方式と、溶剤で希釈されたマトリックス樹脂を補強繊維に含浸後脱溶剤するラッカー方式に大別できる。この両製造方式は、使用するマトリックス樹脂の特性や設備的な対応などにより使い分けされているが、前記の技術は、ホットメルト方式にしか用いることができないという問題点を有する。ラッカー方式で製造されたプリプレグでは前記の技術のような構成をとることは不可能であり、ラッカー方式のプリプレグを用いたオープン成形は非常に困難なものとなっていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の課題は、特にラッカー方式で製造されたプリプレグを用いた場合においても、オープン成形で成形したFRPの表面にはピンホールがなく外観に優れ、内部ボイドもないようなFRPが成形できる、FRP成形用中間材料を提供することであり、そのようなFRP成形用中間材料を製造する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は以下の構成よりなる。すなわち本発明第一の要旨は、熱硬化性樹脂組成物及び補強繊維とからなるプリプレグの少なくとも片面に、熱硬化性樹脂組成物を実質的に含浸していない基材が貼り合わされ、前記プリプレグの厚み（A）と、基材の厚み（B）との比（B）／（A）が0.1以上2.5以下であるFRP成形用中間材料である。前記プリプレグはラッカー方式で製造されたものであるものが好ましく、前記基材は熱可塑性樹脂組成物の繊維状物、熱可塑性樹脂組成物の不織布又は補強繊維を用いることが好ましいが、補強繊維を用いる場合には、プリプレグを構成する補強繊維と同じ素材であっても異なっても良い。同じ素材を用いる場合には、基材を構成する補強繊維とプリプレグを構成する補強繊維とが角度をなして貼り合わさっていることも好ましい。プリプレグに用いる熱硬化性樹脂組成物はエポキシ樹脂又はフェノール樹脂のいずれか若しくはその両方を用いることが好ましく、補強繊維としては炭素繊維及び／又はガラス繊維を用いることが好ましい。

【0009】

本発明の第二の要旨は、ラッカー方式によりプリプレグを調製し、次に、該プリプレグの少なくとも片面に樹脂を含浸していない基材を貼り合わせるFRP成形用中間材料の製造方法である。本発明の製造方法においては、プリプレグの厚み（A）と、前記基材の厚み（B）の比（B）／（A）が0.1以上2.5以下であるのが好ましく、前記ラッカー方式において、溶剤としてアセトンを用いることが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に述べる。

（熱硬化性樹脂組成物）

本発明に用いられる熱硬化性樹脂組成物としては特に制限はなく、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビスマレイミド樹脂、BT樹脂、シアネートエステル樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などが例示できるが、中でもエポキシ樹脂は、補強繊維との接着性に優れるため、得られるFRPの機械特性に優れるために好ましい。又フェノール樹脂は難燃性に優れているばかりでなく、ラッカー方式のプリプレ

グ調製方法に特に適したマトリックス樹脂であるため、好適に用いることができる。

【0011】

(補強繊維)

本発明に用いられるプリプレグを構成する補強繊維としては特に制限はなく、その素材としてはガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、ボロン繊維、PBO繊維など、高強度・高弾性である補強繊維すべてが使用可能であるが、中でもガラス繊維や炭素繊維が素材である補強繊維は、弾性率と強度のバランスに優れ、得られるFRPが機械的性能に優れるために好適に用いられる。

【0012】

(プリプレグの製造方法)

又本発明に用いられるプリプレグの製造方法としては、上述のホットメルト方式でも良いが、ラッカー方式で製造したプリプレグを用いた場合でも、オープン成形で内部ボイドや表面のピンホールのない成形品が得られるので、特にラッカー方式で製造されたプリプレグを用いると本発明の効果が顕著に得られる。

【0013】

ラッカー方式とは、既に述べた様に、溶剤で希釈されたマトリックス樹脂溶液を補強繊維に含浸後脱溶剤するプリプレグの製造方法である。溶液を強化繊維に含浸する方法としては、強化繊維をマトリックス樹脂溶液中に浸漬させる、若しくは、ローラーに溶液を付着させてそれを強化繊維に転写させる、等が挙げられるが、強化繊維を溶液中に浸漬させて含浸する方法が、強化繊維へのマトリックス樹脂溶液の含浸性が優れる点で好ましい。又、脱溶剤するには、温風又は熱風乾燥、減圧乾燥する方法等が挙げられるが、温風乾燥を用いることが、生産性の点で好ましい。

【0014】

(プリプレグと基材)

本発明のFRP成形用中間材料は、上記プリプレグの少なくとも片面に樹脂を含浸していない基材を貼り合わせてなるものである。この基材が脱気回路としてはたらくことにより、成形中に内部の空気だまりを脱気することが容易となるの

で、成形品中のボイドや成形品表面のピンホールの発生を防ぐ役割を果たす。基材をプリプレグの両面に貼ると脱気回路が片面のみに貼るよりも大きくなるので好ましい場合もあるが、両面にタックがなくなってしまうので作業性に劣るケースがありうるため、基材は片面のみに貼り付け、もう一方の面はプリプレグのままとし、タックを維持した状態である方が好ましい場合が多い。

【0015】

本発明のFRP成形用中間材料は、上述のように基材が成形中に脱気回路として働き、成形物中のエアを成形物の外に導き出す経路となる。しかし一方で、成形後は補強繊維に含浸させた熱硬化性樹脂組成物が成形中に基材にも含浸して一体化し、ボイドやピンホールのない成形物が得られなければならない。よって、基材は脱気回路として十分な空隙量を有しつつその空隙を成形中に熱硬化性樹脂が完全に含浸し得る空隙量でなければならない。従って、本発明において用いるプリプレグに対応した基材の空隙量とすることがポイントとなるが、検討の結果、プリプレグと基材との厚みの比を制御することにより好ましい空隙量となることがわかった。具体的には、プリプレグの厚み(A)と基材の厚み(B)の比(B/A)が0.1以上、2.5以下である必要がある。上述のように、基材は脱気回路として十分な空隙を有し、かつその空隙は成形中に樹脂が完全に含浸し得る大きさでなければならない。従って本発明において下限値が0.15以上であるときは更に好ましく、0.2以上である場合には特に好ましい。しかし、0.1未満のときは脱気回路として十分な空隙が基材内に確保できずに成形後に空気が残ることがある。又、上限値が1.5以下の場合には更に好ましく、1.1以下の場合には特に好ましいが、2.5を大きく超えるときは成形中に完全に樹脂が含浸しきらずに成形後に空気が残る。

【0016】

(プリプレグ及び基材の厚みの測定)

ここで、プリプレグの厚み(A)、及び基材の厚み(B)はノギスで測定した値を用いる。ただし、測定時にノギスがプリプレグや基材を押さえつけて厚みが増えるように注意しなければならない。特に基材について、測定時に押さえつけて厚みの測定誤差が大きくなる懸念のあるときは、基材の断面の写真をとり

、拡大して誤差が無いことを確認しながら測定する方法が好ましい。さらに、基材をプリプレグの両面に貼り合わせる場合は、各面に貼り合わせる基材のそれぞれの厚みの和を (B) とする。

【0017】

(基材の構成)

基材を構成する素材としては、例えば繊維状熱可塑性樹脂組成物や補強繊維を挙げることができる。熱可塑性樹脂組成物を用いる場合には、本発明のFRP成形用中間材料を積層したときに層間補強の効果が得られるので好ましい。このような素材の例としては、ナイロン、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン等が例示でき、又この場合素材の形状としては、脱気回路が確保できれば、ネットのようなものでも使用可能であり、ロッドや線材状の熱可塑性材料を一方方向に引きそろえたものでもよく、さらにはこれらを角度を変えて積層したようなものでも良い。しかしながら、効率的な脱気回路を確保する上では熱可塑性樹脂組成物が繊維状物よりなるのが最も好ましく、特に繊維状物よりなる織物、一方方向材又は不織布などが挙げられ、中でも不織布は脱気回路の形成が容易であるので特に好ましい。

【0018】

又、この基材の素材として、熱可塑性樹脂組成物でない繊維、特に補強繊維も好適に用いることができる。基材の素材として補強繊維を用いる場合には、上述のプリプレグを構成する補強繊維と同じものでも良いし、異なるものでも良い。

【0019】

基材の素材として、プリプレグを構成する補強繊維と同じものを用いる場合には、プリプレグを構成する補強繊維の配向角度に対し、基材を構成する補強繊維の配向角度が同じになるように貼り合わせても良いが、両者を異なる配向角度で貼り合わせた場合には、擬似等方積層などの際の積層工程での手間が省けるので好ましい。なお、擬似等方積層とは、 $[-45^\circ / 0^\circ / 45^\circ / 90^\circ]$ と積層するように、FRPの物性に異方性が生じないようにするために各層の配向角度をFRP全体として等方的に積層することである。

【0020】

一方、基材を構成する補強繊維にプリプレグを構成する補強繊維とは異なる補強繊維を用いることもできる。この場合は、簡単にハイブリッドのFRPを製造することができるので好適である。例えばプリプレグを構成する補強繊維としてガラス繊維よりなる織物を用い、基材を構成する補強繊維として炭素繊維よりなる織物を用いたFRP成形用中間材料を用いて製造されたFRPは、ガラス／炭素繊維よりなるハイブリッドなFRPとなり、コストパフォーマンスを最良に設計することができる。尚、この場合も、基材を構成する補強繊維とプリプレグを構成する補強繊維との繊維の配向角度は、同じであっても異なっても良い。

【0021】

(FRP成形用中間材料の製造方法)

本発明のFRP成形用中間材料を製造する方法は、前述のラッカー方式を用いてプリプレグを調製し、得られたプリプレグの少なくとも片面に樹脂を含浸していない基材を貼り合わせる製造方法である。

【0022】

本発明の製造方法において、溶剤としては、通常のラッカー方式のプリプレグを製造する際に用いられる溶剤をいずれも用いることができる。例えば、アセトンやメチルエチルケトン、塩化メチレン、アルコール類、などであるが、乾燥の速さや作業環境の安全性等の点からアセトンを用いることが好ましい。

【0023】

基材をプリプレグに貼り合わせる時は加熱する必要は特にないが、プリプレグのタックが不足しているような場合には加熱して貼り合わせても構わない。ただしその場合には、プリプレグの保存可能期間等の性能に影響を与えない程度の加熱にとどめるべきである。

【0024】

【実施例】

以下、実施例で本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、実施例1～4及び6並びに比較例1～4で用いた熱硬化性樹脂組成物のアセトン溶液は、下記成分からなるエポキシ樹脂組成物（室温で固体）をアセトンに均一に溶解して調製した、エポキシ樹脂組成物が60質量%の

アセトン溶液を用いた(以下、単にエポキシ溶液と呼ぶ)。

【0025】

(エポキシ樹脂組成物)

エピコート 828 (ジャパンエポキシレジン(株)社製)	50質量部
エピコート 1004 (ジャパンエポキシレジン(株)社製)	30質量部
エピクロン N740 (大日本インキ化学工業(株)社製)	20質量部
DCMU 99 (保土ヶ谷化学社(株)製)	5質量部

【0026】

(実施例1)

炭素繊維を経糸及び緯糸に用いた三菱レイヨン社製、炭素繊維織物パイロフィル TRK510 (2/2綾織、繊維目付け 646 g/m^2 、厚み 0.57 mm) を、エポキシ溶液中に浸漬することにより含浸し、 40°C の温風で乾燥、脱溶剤して、レジンコンテンツ 46.7 質量% (樹脂目付け 564 g/m^2) のプリプレグを得た。このプリプレグの厚みをノギスを用いて測定すると、厚み (A) = 0.85 mm であった。このプリプレグに基材として炭素繊維を経糸及び緯糸に用いた三菱レイヨン社製炭素繊維織物パイロフィル TR3110 (平織、繊維目付け 200 g/m^2 、厚み (B) = 0.23 mm) を用い、経糸及び緯糸の配向角度がプリプレグと同一方向となるように片面に貼り合わせて、FRP成形用中間材料を得た。この中間材料の (B) / (A) は 0.27 、中間材料全体の繊維目付けは 846 g/m^2 、レジンコンテンツは 40 質量%であった。

得られた中間材料のプリプレグ側の面を成形型に貼り付け、同一配向角度で同じ面を同じ向きにして3プライ積層し、 $500 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$ の平板をオープン成形した。成形条件は次のとおりとした。すなわち、 5 Torr 以下の該真空下で室温から 50°C まで昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 $50^\circ\text{C} \times 3$ 時間保持、その後 120°C まで $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 $120^\circ\text{C} \times 2$ 時間で成形した。

得られたFRPパネルはオープン成形であるにもかかわらず、表1に示したように、表面にはピンホールが見られず、又、FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。

【0027】

(実施例 2)

レジンコンテンツを 57.1 質量% (樹脂目付け 861 g/m²)、厚み (A) = 1.1 mm としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてプリプレグを調製した。得られたプリプレグに、基材としてプリプレグに用いた補強繊維織物と同じ厚み (B) = 0.57 mm の TRK 510 を用い、プリプレグの補強繊維の配向方向から 45° 傾けて片面に貼り合わせて FRP 成形用中間材料を得た。この中間材料の (B) / (A) は 0.52、中間材料全体の繊維目付けは 1292 g/m²、レジンコンテンツは 40 質量% であった。

得られた FRP 成形用中間材料を経糸の繊維配向角度が $[-45^\circ / 0^\circ / 45^\circ / 90^\circ / 90^\circ / 45^\circ / 0^\circ / -45^\circ]$ となるように積層し、実施例 1 と同様にしてオープン成形して FRP パネルを得た。ただし、本実施例における中間材料は $0^\circ / 45^\circ$ の二層構造なので、本中間材料単位では 4 プライ積層した。

得られた FRP パネルは、表 1 に示したように、表面にはピンホールが見られず、又 FRP パネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。

【0028】

(実施例 3)

TRK 510 に代えて日東紡社製ロービングガラスクロス WR 800 を用い、レジンコンテンツを 53.3 質量% (樹脂目付けは 450 g/m²)、厚み (A) = 0.71 mm とした以外は、実施例 1 と同様にしてのプリプレグを得た。さらに、このプリプレグにパイロフィル TR 3110 を、経糸及び緯糸の配向角度がプリプレグと同一方向となるように、片面に貼り合わせて、ガラス繊維/炭素繊維のハイブリッド FRP 成形用中間材料を得た ((B) / (A) = 0.32)。

得られた本発明の中間材料を、同一配向角度で同じ面を同じ向きにして 4 プライ積層し、実施例 1 と同様にしてオープン成形し、ガラス繊維/炭素繊維のハイブリッド FRP を得た。本発明の中間材料を用いればハイブリッド FRP が簡単に成形できた。

又得られたFRPパネルは、表1に示したように、表面にはピンホールが見られず、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。

【0029】

(実施例4)

レジンコンテンツを51.9質量%（樹脂目付け、697.5 g/m²）、厚み（A）=0.96 mmとした以外は、実施例1と同様にプリプレグを調製した。得られたプリプレグに基材としてパイロフィルTR3110を経糸及び緯糸の配向角度がプリプレグと同一方向となるように、プリプレグの表裏両面に貼り付け、本発明のFRP成形用中間材料を得た。この中間材料は、（B）／（A）=0.24、中間材料全体の炭素繊維目付けは1064 g/m²、レジンコンテンツは40質量%であった。

得られた本発明の中間材料を、同一配向角度で同じ面を同じ向きに10プライ積層し、実施例1と同様にしてオープン成形してFRPパネルを得た。

得られたFRPパネルは、表1に示したように、表面にはピンホールが見られず、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。

【0030】

(実施例5)

エポキシ樹脂に代えて、大日本インキ化学工業社製フェノール樹脂のメタノール溶液、フェノライト5900（約60質量%）を用い、レジンコンテンツを57.1質量%（樹脂目付けは861 g/m²）、厚み（A）=1.1 mmとした以外は実施例1と同様にしてのプリプレグを調整した。これにパイロフィルTR3110を炭素繊維の配向方向が同じ向きになるようにして、片面に貼り合わせてFRP成形用中間材料を得た。この中間材料の（B）／（A）は0.21、中間材料全体の繊維目付けは1292 g/m²、レジンコンテンツは40質量%であった。

得られた本発明の中間材料3プライを同じ向きに積層し、1000 mm×1000 mmのFRPパネルをオープン成形した。ただし成形条件は5 Torr以下

該真空下で、90℃まで0.5℃/分で昇温し、90℃×20時間とした。

得られたFRPパネルは、表1に示したように表面はピンホールが見られず、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。

【0031】

(比較例1)

プリプレグに基材を貼り付けない場合の例を示す。レジンコンテンツを40.0% (樹脂目付け431 g/m²)、厚み(A)=0.73 mmとした以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを調製した。

得られたプリプレグのみを[−45°/0°/45°/90°/90°/45°/0°/−45°]に8プライ積層し、実施例1と同様にしてオープン成形してFRPパネルを得た。

得られたFRPパネルは、表1に示したように表面にピンホールが多数見られ、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したところ、内部にもボイドが多数見られた。

【0032】

(比較例2)

レジンコンテンツを40.5% (樹脂目付け430 g/m²)、厚み(A)=0.74 mmとした以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを調製した。このプリプレグに基材としてユニチカグラスファイバー(株)社製ガラスクロスH20 F5 104 (厚み(B)=0.04 mm)を貼り合わせてFRP成形用中間材料を得た。この中間材料の(B)/(A)は0.05であった。

このFRP成形用中間材料を実施例1と同様にしてオープン成形してFRPパネルを得た。得られたFRPパネルは、表1に示したように表面にピンホールが見られ、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したところ、内部にもボイドが見られた。

【0033】

(比較例3)

レジンコンテンツを32.0% (樹脂目付け300 g/m²)、厚み(A)=

0.62mmとした以外は、実施例1と同様にしてプリプレグを調製した。このプリプレグにポリエステル繊維不織布（繊維目付け132g/m²、厚み（B）=1.7mm）を貼り合わせてFRP成形用中間材料を得た。このFRP成形用中間材料の（B）／（A）は2.74であった。

このFRP成形用中間材料を実施例1と同様にしてオープン成形してFRPパネルを得た。得られたFRPパネルは、表1に示したように表面に樹脂未含浸部が多数見られ、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したところ、内部にもボイド多数が見られた。

【0034】

（実施例6）

三菱レイヨン製炭素繊維パイロフィルTR50S-12Lを繊維目付け190g/m²で一方向に引き揃え、実施例1と同様にしてレジンコンテンツ30.2質量%（樹脂目付け、82.3g/m²）、厚み（A）=0.18mmのプリプレグを調製した。このプリプレグに厚み（B）=0.32mmのナイロン12繊維からなる不織布（繊維目付け20g/m²）を片面に貼り付けてFRP成形用中間材料を得た（（B）／（A）=1.78）。

得られたFRP成形用中間材料を炭素繊維の配向角度が $[-45^{\circ} / 0^{\circ} / 45^{\circ} / 90^{\circ}]_3s$ となるようにに計24プライ積層した（3sとは積層の繰返し単位を3回繰り返したものを鏡面で対称になるように貼り合わせたことを示す。すなわち、最初の12プライは炭素繊維側を型側とし、その後の12プライは炭素繊維側を型と反対側に積層した）。このようにして積層し、実施例1と同様にしてオープン成形してFRPパネルを得た。

得られたFRPパネルの表面及び層間にはピンホールはみられず、又FRPパネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドは見られなかった。このパネルのCAI（衝撃後の残存圧縮強度）測定を行った。CAI測定はSACMAのSRM2-88法に準拠して実施した。加えた衝撃は1500インチ・ポンド／インチとした。その結果、得られたパネルのCAI測定の結果は350MPaとFRPとして高い値であった。

【0035】

(比較例 4)

レジンコンテンツは 35.0% (樹脂目付け 102.3 g/m²)、厚み (A) = 0.19 mm とした以外は、実施例 6 と同様にしてプリプレグを調製した。得られたプリプレグのみを $[-45^\circ / 0^\circ / 45^\circ / 90^\circ]_3$ となるように計 24 プライ積層し、実施例 1 と同様にオープン成形して FRP を成形した。

得られた FRP パネルは、表面、層間に若干のボイドがみられ、又 FRP パネル中央部をカットして内部を観察したが、内部にもボイドが見られた。又、得られたパネルの CAI 測定を行ったところ、210 MPa と低かった。

【0036】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
プリプレグ補強繊維	TRK510*1	TRK510	WR800*3	TRK510	TRK510	TR50S-12L**	TRK510	TRK510	TRK510	TR50S-12L
プリプレグマトリックス樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	フェノール樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂
プリプレグレジンコンテント (%)	46.7	57.1	53.3	51.9	57.1	30.2	40.0	40.5	32.0	35.0
基材	TR3110*2	TRK510	TR3110	TR3110	TR3110	ナイロン12繊維 不織布	無し	H20*5	ポリエステル 繊維不織布	無し
プリプレグ厚み(mm)	0.85	1.1	0.71	0.96	1.1	0.18	0.73	0.74	0.62	0.19
基材厚み(mm)	0.23	0.57	0.23	0.23	0.23	0.32	—	0.04	1.7	—
(B) / (A)	0.27	0.52	0.32	0.24	0.21	1.78	—	0.05	2.74	—
FRP成型体のポイド及び ピンホールの有無	無	無	無	無	無	無	有	有	有	有

*1 三菱レイヨン社製、炭素繊維織物パイロフィルTRK510

*2 三菱レイヨン社製、炭素繊維織物パイロフィルTR3110

*3 日東紡社製ロービングガラスクロスWR800

*4 三菱レイヨン製炭素繊維パイロフィルTR50S-12Lからなる一方向材

*5 ユニチカガラスファイバー社製、ガラスクロスH20 F5 104

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の F R P 成形用中間材料は、熱硬化性樹脂組成物及び補強繊維とからなるプリプレグの少なくとも片面に、熱硬化性樹脂組成物を実質的に含浸していない基材が貼り合わされ、前記プリプレグの厚み（A）と、基材の厚み（B）との比（B）／（A）が 0. 1 以上 2. 5 以下である F R P 成形用中間材料であるので、ラッカー方式で製造された場合でも、オープン成形で成形した F R P の表面にはピンホールがなく外観に優れ、内部ボイドも見られ無い F R P が成形可能な F R P 成形用中間材料を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ラッカー方式で製造されたプリプレグを用いた場合においても、オープン成形で成形したFRPの表面にはピンホールがなく外観に優れ、内部ボイドもないようなFRPが成形できる、FRP成形用中間材料を提供することであり、そのような中間材料を製造する方法を提供する。

【解決手段】 熱硬化性樹脂組成物及び補強繊維とからなるプリプレグの少なくとも片面に、熱硬化性樹脂組成物を実質的に含浸していない基材が貼り合わされ、前記プリプレグの厚み（A）と、基材の厚み（B）との比（B）／（A）が0．1以上2．5以下であるFRP成形用中間材料を用いる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 3 4 8 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社